

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-039586

(43)Date of publication of application : 05.02.2004

(51)Int.Cl.

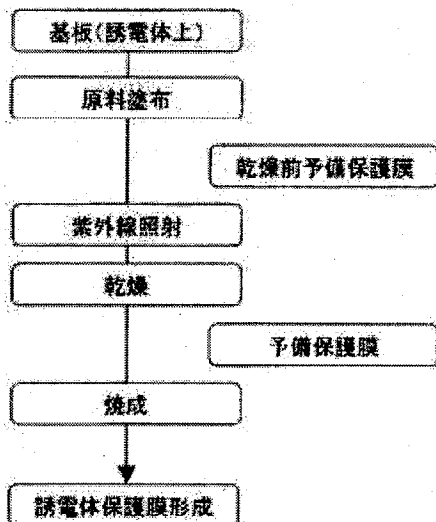
H01J 9/02

H01J 11/02

(21)Application number : 2002-198393 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND  
CO LTD

(22)Date of filing : 08.07.2002 (72)Inventor : OISHI KIICHIRO  
TERAUCHI MASA HARU  
KITAGAWA MASATOSHI

(54) DIELECTRIC FILM, METHOD FOR FORMING THE SAME, AND PLASMA  
DISPLAY PANEL



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve problems on a conventional method for forming an magnesium oxide protective film: wherein, since an organic substance contained in paste is not completely decomposed and removed even if baked at a distortion point or lower of a glass substrate, the function as a protective film cannot be obtained; and, when the baking temperature is high, the production tact is reduced and large electricity is required to maintain high temperatures; and that an expensive glass having a high distortion point must be used as a substrate.

SOLUTION: According to the method for forming a dielectric film of the present invention, a dielectric film is formed, on a

substrate, from a liquid material comprising a dielectric film material precursor and an organic compound, and the energy beam irradiation or plasma irradiation is carried out after or during the formation of the dielectric film precursor from the liquid material, or during baking thereof.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

A formation method of a dielectric film calcinating glaring after irradiating with an energy beam a dielectric film raw material applied on a substrate using a liquid material containing an organic metallic compound having contained a dielectric film material precursor and at least one or more kinds of organic matters.

[Claim 2]

A formation method of the dielectric film according to claim 1 including a process of irradiating with said energy beam while applying a liquid material.

[Claim 3]

A formation method of a dielectric film calcinating glaring after irradiating with plasma a dielectric film raw material applied on a substrate using a liquid material containing an organic metallic compound having contained a dielectric film material precursor and at least one or more kinds of organic matters.

[Claim 4]

A formation method of the dielectric film according to claim 3 including a process of irradiating with said plasma while applying a liquid material.

[Claim 5]

A formation method of a dielectric film given in Claim 3 or any of 4 they are. [, wherein said plasma is rare gaseous plasma ]

[Claim 6]

A formation method of a dielectric film given in Claim 3 or any of 4 they are. [, wherein said plasma is fluorine plasma ]

[Claim 7]

A formation method of a dielectric film given in Claim 3 or any of 4 they are. [ being the plasma containing an element in which said plasma constitutes a dielectric film ]

[Claim 8]

A plasma display panel to which the placed opposite of a back substrate and the front

substrate is carried out across gas discharge space, an electrode covered with a dielectric layer is formed in at least one substrate, a protective layer is formed on a dielectric layer, and it comes to form said protective layer by one method of 7 from Claim 1.

[Claim 9]

A dielectric film characterized by a dielectric after calcination being a lumpy crystal including a process of calcinating a dielectric film raw material applied on a substrate using a liquid material containing an organic metallic compound having contained a dielectric film material precursor and at least one or more kinds of organic matters.

[Claim 10]

A plasma display panel which the placed opposite of a back substrate and the front substrate is carried out across gas discharge space, an electrode covered with a dielectric layer is formed in at least one substrate, and a protective layer is formed on a dielectric layer, and is characterized by said protective layer being the dielectric film according to claim 9.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

In the case where especially this invention manufactures the plasma display panel (referred to also as a gas discharge display panel or PDP) used for a display device etc. about a method for forming thin film and equipment, It is related with the formation method of the dielectric protective film used suitably to form the protective film for protecting a dielectric layer.

[0002]

[Description of the Prior Art]

With the alternating current drive type plasma display panel, the electrode of the couple for discharge is covered with dielectric layers, such as low melting glass, and the protective film for protecting from the ion bombardment at the time of discharge on the surface of a dielectric layer further is provided. Since a protective film touches discharge space, it has influence to a discharge characteristic with the big construction material and membraneous quality. Generally, magnesium oxide (MgO) is used for the protective film from a viewpoint that excelling in sputtering-proof nature

and the secondary-emission characteristic are good.

[0003]

Although the driver voltage of a plasma display panel is determined by many factors, such as element structure and filler gas, there is a secondary emission coefficient of the protective film which touches discharge space as one of factors. It can drive by the low voltage, so that this secondary emission coefficient is large. The protective film which consists of magnesium oxide has a large secondary emission coefficient, and is suitable for the protective film from such a viewpoint.

[0004]

As conventionally shown in 733 pages of flat-panel display large encyclopedias (Kogyo Chosakai Publishing), in forming the protective film which consists of magnesium oxide films, Generally the technique of depositing the magnesium oxide thin film of the columnar crystal which had a stacking tendency on the surface of the dielectric layer by evaporating a deposition source in the oxygen environment in a vacuum by the exposure of the electron energy using an electron beam is adopted.

[0005]

[Problem to be solved by the invention]

However, when enlarging the display screen of a plasma display panel, The substrate of a large area is required, in order to form a magnesium oxide protective film after storing this substrate in connection with it, a large-sized vacuum chamber is needed, and there is a problem that manufacturing installation cost becomes very comparatively high-priced.

[0006]

In magnesium oxide of a columnar crystal, the path of electronic conduction is made into a crystal interface, since leakage current becomes large, it is hard to hold the wall charge of a membrane surface, and there is a problem that discharge varies.

[0007]

Print the paste containing magnesium oxide and methods of forming a magnesium oxide film by low cost include the method by performing desiccation and calcination after that, as shown in JP,3007117,B, but. In the calcination below the strain point of the glass substrate used for the general present, the decomposition removal of the organic matter contained during a paste cannot be carried out thoroughly, but there is a problem that the function as a protective film cannot be obtained.

[0008]

When calcination temperature is made into an elevated temperature, there are a problem of needing big electric power in order to maintain a fall and elevated

temperature of a manufacture baton, and a problem that expensive high strain point glass must be used for a substrate.

[0009]

[Means for solving problem]

The dielectric film formation method of this invention with the liquid material containing a dielectric film material precursor and an organic compound. After forming a dielectric film on a substrate and forming a dielectric film precursor with a liquid material, energy beam exposure or plasma irradiation is performed during formation or calcination.

[0010]

The formation method of the dielectric film of this invention according to claim 1, It calcinates glaring, after irradiating with an energy beam the dielectric film raw material applied on the substrate using the liquid material containing the organic metallic compound having contained a dielectric film material precursor and at least one or more kinds of organic matters.

[0011]

According to this, by irradiating with an energy beam, disassembly of the organic matter which exists in a dielectric film raw material can be promoted, and a dielectric film can be formed by calcination at the conventionally impossible low temperature.

[0012]

The formation method of the dielectric film of this invention according to claim 2, The process of irradiating with an energy beam is included applying a liquid material to the dielectric film raw material applied on the substrate using the liquid material containing the organic metallic compound having contained a dielectric film material precursor and at least one or more kinds of organic matters.

[0013]

According to this, since the thickness direction of a dielectric film can be uniformly irradiated with an energy beam, a homogeneous high dielectric film can be formed by calcination at low temperature.

[0014]

The formation method of the dielectric film of this invention according to claim 3 is calcinated glaring, after irradiating with plasma the dielectric film raw material on the substrate applied using the liquid material containing the organic metallic compound having contained a dielectric film material precursor and at least one or more kinds of organic matters.

[0015]

According to this, by irradiating with plasma, disassembly of the organic matter which exists in a dielectric film raw material can be promoted, and a dielectric film can be formed by calcination at the conventionally impossible low temperature.

[0016]

When applying the formation method of the dielectric film of this invention according to claim 4 using the liquid material containing the organic metallic compound having contained a dielectric film material precursor and at least one or more kinds of organic matters, it includes the process of applying a liquid material, irradiating a dielectric film raw material with plasma.

[0017]

According to this, since the thickness direction of a dielectric film can be uniformly irradiated with plasma, a homogeneous high dielectric film can be formed by calcination at low temperature.

[0018]

When forming the formation method of the dielectric film of this invention according to claim 5 using the liquid material containing the organic metallic compound having contained a dielectric film material precursor and at least one or more kinds of organic matters, it is characterized by the plasma with which a dielectric film raw material is irradiated being rare gaseous plasma.

[0019]

According to this, since it is inertness chemically, the plasma using rare gas can form a dielectric film by low-temperature calcination, without affecting membraneous quality, even when a residue by plasma is contained in a dielectric film.

[0020]

When forming a formation method of the dielectric film of this invention according to claim 6 using a liquid material containing an organic metallic compound having contained a dielectric film material precursor and at least one or more kinds of organic matters, it is characterized by plasma with which a dielectric film raw material is irradiated being fluorine plasma.

[0021]

Since a layer which consists of fluorides is formed in the dielectric film surface by plasma irradiation according to this, a dielectric film stabilized chemically that it is hard to absorb moisture can be formed by calcination at low temperature.

[0022]

A formation method of the dielectric film of this invention according to claim 7, When forming using a liquid material containing an organic metallic compound having

contained a dielectric film material precursor and at least one or more kinds of organic matters, plasma with which a dielectric film raw material is irradiated is characterized by being the plasma containing an element which constitutes a dielectric film.

[0023]

According to this, an atomic deficit of a created dielectric film can be compensated by plasma irradiation, and a good crystalline dielectric film can be formed by calcination at low temperature.

[0024]

The plasma display panel of this invention according to claim 8, The placed opposite of a back substrate and the front substrate is carried out across gas discharge space, the electrode covered with the dielectric layer is formed in at least one substrate, a protective layer is formed on a dielectric layer, and said protective layer is formed by one method of 7 from Claim 1.

[0025]

According to this, since a dielectric protective film can be formed at the conventionally impossible low temperature, improvement in the manufacture baton of a plasma display panel can be aimed at.

[0026]

The dielectric film of this invention according to claim 9 is characterized by the dielectric after calcination being a lumpy crystal including the process of calcinating the dielectric film raw material applied on the substrate using the liquid material containing the organic metallic compound having contained a dielectric film material precursor and at least one or more kinds of organic matters.

[0027]

According to this, compared with a columnar crystal, leakage current serves as few dielectric films.

[0028]

The plasma display panel of this invention according to claim 10, The placed opposite of a back substrate and the front substrate is carried out across gas discharge space, the electrode covered with the dielectric layer is formed in at least one substrate, a protective layer is formed on a dielectric layer, and it is characterized by said protective layer being the dielectric film according to claim 9.

[0029]

Since the leakage current to a thickness direction can form few dielectric protective layers compared with the dielectric film of a columnar crystal according to this, there is little disappearance of the held wall charge and the large plasma display panel of a

drive margin can be formed.

[0030]

[Mode for carrying out the invention]

Hereafter, an embodiment of the invention is described with reference to figures.

[0031]

Drawing 2 is an exploded perspective view of the portion of PDP which applied this invention concerned. Drawing 2 is AC type PDP of 3 electrode-surface discharge form, The glass substrate 1 by the side of a front face, and plane discharge. The display electrode 2 for making it produce, and wall charge. It comprises the fluorescent substance 8 for the address electrode 6 for making the glass substrate 5 by the side of the dielectric layer 3 for AC drive to be used, the dielectric protective film 4, and the back, and the unit luminous region in a display line emit light selectively, the septum 7 which divides discharge space, and a full color display.

[0032]

(Embodiment 1)

According to this Embodiment 1, in forming the dielectric protective film 4 via the dielectric layer 3 on the display electrode 2 of PDP, as shown in drawing 1, the liquid material containing MgO is prepared and the reserve protective film before [ of about 700 nm ] desiccation is formed with a spin coat method on the dielectric layer 3 using this. The film formation condition at this time is 30 sec at 300 rpm. Next, after using a low-pressure mercury lamp for this reserve protective film before desiccation and irradiating with 30min ultraviolet rays by 10 mW/cm<sup>2</sup>, a reserve protective film is obtained by carrying out 10min desiccation at 150 \*\*. Since disassembly of the organic matter contained in a liquid material in the case of this UV irradiation advances, the dielectric protective film 4 can be formed by carrying out 30min calcination of the obtained reserve protective film at the low temperature of 400 \*\*.

[0033]

The dielectric film produced by the above method was a lumpy crystal, an optical band gap value (E<sub>gopt</sub>) is 7.7 eV, and the membraneous quality showed the good characteristic.

[0034]

(Embodiment 2)

According to this Embodiment 2, in forming the dielectric protective film 4 via the dielectric layer 3 on the display electrode 2 of PDP, a liquid material containing MgO is prepared and a reserve protective film before [ of about 700 nm ] desiccation is formed with a spin coat method on the dielectric layer 3 using this. In that case, it



irradiates with ultraviolet rays by  $10 \text{ mW/cm}^2$  all over a spin coat using a low-pressure mercury lamp, and it continues after an end of a spin coat, and irradiates with 20min ultraviolet rays by  $10 \text{ mW/cm}^2$ , and a reserve protective film is obtained by carrying out 10min desiccation at  $150^\circ\text{C}$  after that. The dielectric protective film 4 can be formed by carrying out 30min calcination of the obtained reserve protective film at  $450^\circ\text{C}$ .

[0035]

A dielectric film produced by the same method as the above was a lumpy crystal, an optical band gap value ( $E_{\text{gopt}}$ ) is 7.8 eV, and the membraneous quality showed the good characteristic.

[0036]

As a result of measuring a dependency over operating time of firing potential of PDP by an accelerated test, as shown in drawing 3, the good characteristic that a dependency is small was shown.

[0037]

(Comparative example 1)

A reserve protective film is obtained by forming the reserve protective film before desiccation by the same method as Embodiment 2, and carrying out 10min desiccation at  $150^\circ\text{C}$  after that. The dielectric protective film 4 is formed by carrying out 30min calcination of the obtained reserve protective film at  $550^\circ\text{C}$ .

[0038]

As a result of measuring the dependency over the operating time of the firing potential by the accelerated test of PDP produced by the above method, as shown in drawing 4, it was high firing potential from the early stages of operation.

[0039]

Although ultraviolet rays were used as an energy beam in these Embodiments 1 and 2, Since other light energies, such as infrared rays and X-rays, and disassembly of the organic matter contained in a raw material by giving energy also by irradiating with particle beams, such as an ion beam, can be advanced, the same effect is expectable.

[0040]

(Embodiment 3)

According to this Embodiment 3, in forming the dielectric protective film 4 via the dielectric layer 3 on the display electrode 2 of PDP, the liquid material containing MgO is prepared and the reserve protective film before [ of about 700 nm ] desiccation is formed with a spin coat method on the dielectric layer 3 using this. The film formation condition at this time is 30 sec at 300 rpm. Next, after using an atmospheric pressure

plasma device for this reserve protective film before desiccation and performing 3min argon plasma processing by 250W, a reserve protective film is obtained by carrying out 10min desiccation at 150 \*\*. The dielectric protective film 4 can be formed by carrying out 30min calcination of the reserve protective film obtained by disassembly of the organic matter contained in a liquid material advancing on the occasion of this plasma treatment at 450 \*\*.

[0041]

A dielectric film produced by the above method was a lumpy crystal, an optical band gap value (Egopt) is 7.8 eV, and the membraneous quality showed the good characteristic.

[0042]

(Embodiment 4)

According to this Embodiment 4, in forming the dielectric protective film 4 via the dielectric layer 3 on the display electrode 2 of PDP, a liquid material containing MgO is prepared and a reserve protective film before [ of about 700 nm ] desiccation is formed with a spin coat method on the dielectric layer 3 using this. After performing argon plasma processing by 250W all over a spin coat using an atmospheric pressure plasma device and performing oxygen plasma treatment of 2min to a pan by 250W after that in that case, a reserve protective film is obtained by carrying out 10min desiccation at 150 \*\*. The dielectric protective film 4 can be formed by carrying out 30min calcination of the obtained reserve protective film at 460 \*\*.

[0043]

A dielectric film produced by the above method was a lumpy crystal, an optical band gap value (Egopt) is 7.7 eV, and the membraneous quality showed the good characteristic.

[0044]

As a result of measuring a dependency over operating time of firing potential of PDP by an accelerated test, as shown in drawing 5, the good characteristic that a dependency is small was shown.

[0045]

(Embodiment 5)

According to this Embodiment 5, in forming the dielectric protective film 4 via the dielectric layer 3 on the display electrode 2 of PDP, the liquid material containing MgO is prepared and the reserve protective film before [ of about 700 nm ] desiccation is formed with a spin coat method on the dielectric layer 3 using this. The film formation condition at this time is 30 sec at 300 rpm. Next, after using an atmospheric pressure

plasma device for this reserve protective film before desiccation and performing 3min fluorine plasma processing by 250W, a reserve protective film is obtained by carrying out 10min desiccation at 150 \*\*. The dielectric protective film 4 can be formed by carrying out 30min calcination of the reserve protective film obtained by disassembly of the organic matter contained in a liquid material advancing on the occasion of this plasma treatment at 450 \*\*.

[0046]

The dielectric film created by the above method was a lumpy crystal, firing potential is 160–180V, and the discharge characteristic in the plasma display panel by the 3 electrode–surface discharge system which created this dielectric film as a protective film showed the good characteristic.

[0047]

Since the moisture content to which it sticks compared with the case where he has no fluorine plasma processing since a fluoride layer is formed in the surface decreases, the moisture content within a cell can decrease and degradation of a fluorescent substance can be prevented.

[0048]

(Embodiment 6)

According to this Embodiment 6, in forming the dielectric protective film 4 via the dielectric layer 3 on the display electrode 2 of PDP, the liquid material containing MgO is prepared and the reserve protective film before [ of about 700 nm ] desiccation is formed with a spin coat method on the dielectric layer 3 using this. The film formation condition at this time is 30 sec at 300 rpm. Next, after using an atmospheric pressure plasma device for this reserve protective film before desiccation and performing 3min oxygen plasma treatment by 250W, a reserve protective film is obtained by carrying out 10min desiccation at 150 \*\*. The dielectric protective film 4 can be formed by carrying out 30min calcination of the reserve protective film obtained by disassembly of the organic matter contained in a liquid material advancing on the occasion of this plasma treatment at 450 \*\*.

[0049]

The dielectric film produced by the above method was a lumpy crystal, an optical band gap value ( $E_{\text{gopt}}$ ) is 7.7 eV, and the membraneous quality showed the good characteristic.

[0050]

When the amount of oxygen deficiencies by cathode luminescence was evaluated, MgO which does not have nearly thoroughly a peak with a wavelength of about 400 nm

by the impurity level of oxygen-deficiency origin was obtained.

[0051]

Although oxygen plasma was used for plasma treatment in this embodiment, using MgO as a dielectric protective film, Using AlN as a dielectric protective film, if using nitrogen plasma for plasma treatment etc. is the plasma treatment containing the element contained in a dielectric protective film, the same effect can be acquired.

[0052]

In an above embodiment of 1 to 6, although the formation method of the reserve protective film before desiccation showed the spin coat method as an example, since an energy beam exposure or plasma irradiation of this invention is possible, the same effect can be acquired with other methods for film deposition using liquid materials, such as a coating and MOD.

[0053]

Although MgO was used as a dielectric protective film, The effect also as dielectric materials, such as other materials, for example, MgF,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , and  $\text{CeO}_2$ , and others that the oxide of alkaline-earth metals, such as beryllium or barium, the fluorides of alkaline-earth metals, or these mixtures are also the same can be acquired.

[0054]

Not only a 3 electrode-surface discharge system but an opposite discharge system may be sufficient as the structure of a plasma display panel.

[0055]

[Effect of the Invention]

In formation of the dielectric protective film [ according to the formation method of the dielectric film of this invention ] in a plasma display panel, Disassembly of the organic matter contained in a liquid material can be promoted by performing energy beam exposure or plasma irradiation, forming, after forming a reserve protective film with a liquid material, so that clearly from the above explanation. For this reason, calcination temperature can be lowered, decomposition removal of the organic matter contained during a paste is carried out thoroughly, and a dielectric protective film can be formed. This can attain low cost-ization of a plasma display panel.

[0056]

Since a dielectric film consists of a massive crystal, a quality plasma display panel with little leakage current can be created.

[0057]

Since a dielectric protective film is formed with a liquid material, the processing can be performed within the reaction apparatus of ordinary pressure, Therefore, since it is

only sufficient to enlarge the reaction apparatus of ordinary pressure according to it and it is not necessary to use a large-sized vacuum chamber even if a substrate becomes large-sized, the simple nature in the case of protective film formation, high-throughput-izing, and low cost-ization are realizable.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The figure showing an example of the block diagram of a desirable process forming the dielectric protective film on the plasma display panel by this invention

[Drawing 2] The exploded perspective view of the principal part of the plasma display panel which applied this invention

[Drawing 3] The graph which shows the relation between operating time and firing potential in the plasma display panel using a dielectric protective film including the process of forming membranes in a spin coat while irradiating with the ultraviolet rays of this invention

[Drawing 4] The graph which shows the relation between operating time and firing potential in the plasma display panel using the dielectric protective film which formed membranes without irradiating with ultraviolet rays

[Drawing 5] The graph which shows the relation between operating time and firing potential in the plasma display panel using a dielectric protective film including the process of forming membranes in a spin coat while irradiating with the plasma of this invention

[Explanations of letters or numerals]

- 1 Glass substrate
  - 2 Display electrode
  - 3 Dielectric layer
  - 4 Dielectric protective film
  - 5 Glass substrate
  - 6 Address electrode
  - 7 Septum
  - 8 Fluorescent substance
-

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-39586

(P2004-39586A)

(43) 公開日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 J 9/02

H 0 1 J 9/02

F

5 C 0 2 7

H 0 1 J 11/02

H 0 1 J 11/02

B

5 C 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-198393 (P2002-198393)

(22) 出願日 平成14年7月8日(2002.7.8)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄

(74) 代理人 100103355

弁理士 坂口 智康

(74) 代理人 100109667

弁理士 内藤 浩樹

(72) 発明者 大石 毅一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内

(72) 発明者 寺内 正治

大阪府門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内

最終頁に続く

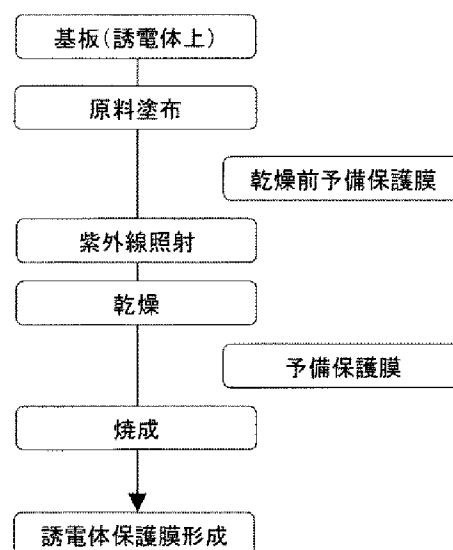
(54) 【発明の名称】 誘電体膜と誘電体膜の形成方法およびプラズマディスプレイパネル

## (57) 【要約】

【課題】従来の酸化マグネシウム保護膜の形成方法では、ガラス基板の歪点以下で焼成してもペースト中に含まれる有機物を完全に分解除去できず、保護膜としての機能が得られない。また、焼成温度を高温とした場合、製造タクトの低下と高温を維持するために大きな電力を要するという問題や、基板に高価な高歪点ガラスを用いなければならないという問題がある。

【解決手段】本発明の誘電体膜形成方法は、誘電体膜材料前駆体と有機化合物を含む液体原料によって、基板上に誘電体膜を形成するものであり、液体原料によって誘電体膜前駆体を形成した後もしくは形成中もしくは焼成中に、エネルギービーム照射もしくはプラズマ照射を行う。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

誘電体膜材料前駆体と、少なくとも1種類以上の有機物とを含んだ有機金属化合物を含む液体原料を用いて基板上に塗布された誘電体膜原料に、エネルギービームを照射した後もしくは照射しながら焼成することを特徴とする誘電体膜の形成方法。

## 【請求項2】

前記エネルギービームを、液体原料を塗布しながら照射する工程を含むことを特徴とする請求項1記載の誘電体膜の形成方法。

## 【請求項3】

誘電体膜材料前駆体と、少なくとも1種類以上の有機物とを含んだ有機金属化合物を含む液体原料を用いて基板上に塗布された誘電体膜原料に、プラズマを照射した後もしくは照射しながら焼成することを特徴とする誘電体膜の形成方法。

## 【請求項4】

前記プラズマを、液体原料を塗布しながら照射する工程を含むことを特徴とする請求項3記載の誘電体膜の形成方法。

## 【請求項5】

前記プラズマが希ガスプラズマであることを特徴とする請求項3または4の何れかに記載の誘電体膜の形成方法。

## 【請求項6】

前記プラズマがフッ素プラズマであることを特徴とする請求項3または4の何れかに記載の誘電体膜の形成方法。

## 【請求項7】

前記プラズマが誘電体膜を構成する元素を含むプラズマであることを特徴とする請求項3または4の何れかに記載の誘電体膜の形成方法。

## 【請求項8】

ガス放電空間を挟んで背面基板と前面基板とが対向配置され、少なくとも一方の基板には誘電体層に覆われた電極が形成され、誘電体層上には保護層が形成され、前記保護層が請求項1から7のいずれかの方法で形成されてなるプラズマディスプレイパネル。

## 【請求項9】

誘電体膜材料前駆体と、少なくとも1種類以上の有機物とを含んだ有機金属化合物を含む液体原料を用いて基板上に塗布された誘電体膜原料を焼成する工程を含み、焼成後の誘電体が塊状結晶であることを特徴とする誘電体膜。

## 【請求項10】

ガス放電空間を挟んで背面基板と前面基板とが対向配置され、少なくとも一方の基板には誘電体層に覆われた電極が形成され、誘電体層上には保護層が形成され、前記保護層が請求項9記載の誘電体膜であることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、薄膜形成方法及び装置に関し、特に表示デバイスなどに用いるプラズマディスプレイパネル（ガス放電表示パネルまたはPDPとも呼ぶ）を製造する場合において、誘電体層を保護するための保護膜を形成するのに好適に利用される誘電体保護膜の形成方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

交流駆動型のプラズマディスプレイパネルとは、放電のための一対の電極が低融点ガラスなどの誘電体層で被覆され、さらに誘電体層の表面に放電時のイオン衝撃から保護するための保護膜が設けられている。保護膜は放電空間に接することから、その材質及び膜質が放電特性に大きな影響を与える。一般に、保護膜には耐スパッタ性に優れることと二次電子放出特性が良いという観点から、酸化マグネシウム（MgO）が用いられている。

## 【0003】

プラズマディスプレイパネルの駆動電圧は、素子構造や封入ガス等の多くの要因によって決定されるが、その要因の一つとして、放電空間に接する保護膜の二次電子放出係数がある。この二次電子放出係数が大きいほど低電圧で駆動することができる。酸化マグネシウムからなる保護膜は、二次電子放出係数が大きく、このような観点から保護膜に適している。

## 【0004】

従来、フラットパネルディスプレイ大事典（工業調査会）733頁に示してあるように、酸化マグネシウム膜からなる保護膜を形成する場合には、電子ビームを利用した電子エネルギーの照射により、真空中の酸素雰囲気中で蒸着源を蒸発させることで、誘電体層の表面に配向性を持った柱状晶の酸化マグネシウム薄膜を堆積する手法が一般に採用されている。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、プラズマディスプレイパネルの表示画面を大きくする場合は、大面積の基板が必要であり、それに伴ってこの基板を収納した上で酸化マグネシウム保護膜を形成するために大型の真空チャンバーが必要となり、製造装置コストが非常に割高になるという問題がある。

## 【0006】

また、柱状晶の酸化マグネシウムでは結晶界面に電子伝導のパスができてリーク電流が大きくなるため、膜表面の壁電荷を保持しにくく、放電がばらつくという問題がある。

## 【0007】

さらに、酸化マグネシウム膜を低コストで形成する方法として、特許3007117号に示してあるように、酸化マグネシウムを含むペーストを印刷し、その後乾燥および焼成を行うことによる方法があるが、現在一般に用いられているガラス基板の歪点以下での焼成ではペースト中に含まれる有機物を完全に分解除去できず、保護膜としての機能を得られないという問題がある。

## 【0008】

また、焼成温度を高温とした場合、製造タクトの低下と高温を維持するために大きな電力を必要とするという問題や、基板に高価な高歪点ガラスを用いなければならないという問題がある。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の誘電体膜形成方法は、誘電体膜材料前駆体と有機化合物を含む液体原料によって、基板上に誘電体膜を形成するものであり、液体原料によって誘電体膜前駆体を形成した後もしくは形成中もしくは焼成中に、エネルギービーム照射もしくはプラズマ照射を行うことを特徴とするものである。

## 【0010】

本発明の請求項1記載の誘電体膜の形成方法は、誘電体膜材料前駆体と少なくとも1種類以上の有機物とを含んだ有機金属化合物を含む液体原料を用いて基板上に塗布された誘電体膜原料に、エネルギービームを照射した後もしくは照射しながら焼成することを特徴としたものである。

## 【0011】

これによれば、エネルギービームを照射することにより誘電体膜原料中に存在する有機物の分解を促進し、従来不可能であった低温での焼成で誘電体膜を形成することができる。

## 【0012】

本発明の請求項2記載の誘電体膜の形成方法は、誘電体膜材料前駆体と少なくとも1種類以上の有機物とを含んだ有機金属化合物を含む液体原料を用いて基板上に塗布された誘電体膜原料に、液体原料を塗布しながらエネルギービームを照射する工程を含むことを特徴としたものである。



## 【0013】

これによれば、誘電体膜の膜厚方向に均一にエネルギービームを照射できるため、均質性の高い誘電体膜を低温での焼成で形成することができる。

## 【0014】

本発明の請求項3記載の誘電体膜の形成方法は、誘電体膜材料前駆体と少なくとも1種類以上の有機物とを含んだ有機金属化合物を含む液体原料を用いて塗布された基板上の誘電体膜原料に、プラズマを照射した後もしくは照射しながら焼成することを特徴としたものである。

## 【0015】

これによれば、プラズマを照射することにより誘電体膜原料中に存在する有機物の分解を促進し、従来不可能であった低温での焼成で誘電体膜を形成することができる。

## 【0016】

本発明の請求項4記載の誘電体膜の形成方法は、誘電体膜材料前駆体と少なくとも1種類以上の有機物とを含んだ有機金属化合物を含む液体原料を用いて塗布する際に、誘電体膜原料にプラズマを照射しながら液体原料を塗布する工程を含むことを特徴としたものである。

## 【0017】

これによれば、誘電体膜の膜厚方向に均一にプラズマを照射できるため、均質性の高い誘電体膜を低温での焼成で形成することができる。

## 【0018】

本発明の請求項5記載の誘電体膜の形成方法は、誘電体膜材料前駆体と少なくとも1種類以上の有機物とを含んだ有機金属化合物を含む液体原料を用いて形成する際に誘電体膜原料に照射するプラズマが希ガスプラズマであることを特徴としたものである。

## 【0019】

これによれば、希ガスを用いたプラズマは化学的に不活性であるため、誘電体膜中にプラズマによる残留物が含まれた場合でも、膜質に影響を与えることなく低温の焼成で誘電体膜を形成することができる。

## 【0020】

本発明の請求項6記載の誘電体膜の形成方法は、誘電体膜材料前駆体と少なくとも1種類以上の有機物とを含んだ有機金属化合物を含む液体原料を用いて形成する際に誘電体膜原料に照射するプラズマがフッ素プラズマであることを特徴としたものである。

## 【0021】

これによれば、プラズマ照射によって誘電体膜表面にフッ化物からなる層を形成するため、吸湿しにくく化学的に安定した誘電体膜を低温での焼成で形成することができる。

## 【0022】

本発明の請求項7記載の誘電体膜の形成方法は、誘電体膜材料前駆体と少なくとも1種類以上の有機物とを含んだ有機金属化合物を含む液体原料を用いて形成する際に誘電体膜原料に照射するプラズマが誘電体膜を構成する元素を含むプラズマであることを特徴としたものである。

## 【0023】

これによれば、作成された誘電体膜の原子欠損をプラズマ照射により補償することができ、結晶性の良い誘電体膜を低温での焼成で形成することができる。

## 【0024】

本発明の請求項8記載のプラズマディスプレイパネルは、ガス放電空間を挟んで背面基板と前面基板とが対向配置され、少なくとも一方の基板には誘電体層に覆われた電極が形成され、誘電体層上には保護層が形成され、前記保護層が請求項1から7のいずれかの方法で形成されていることを特徴としたものである。

## 【0025】

これによれば、従来不可能であった低温で誘電体保護膜を形成することができるため、プラズマディスプレイパネルの製造タクトの向上を図ることができる。

## 【0026】

本発明の請求項9記載の誘電体膜は、誘電体膜材料前駆体と少なくとも1種類以上の有機物とを含んだ有機金属化合物を含む液体原料を用いて基板上に塗布された誘電体膜原料を焼成する工程を含み、焼成後の誘電体が塊状結晶であることを特徴としたものである。

## 【0027】

これによれば、柱状品に比べリーク電流が少ない誘電体膜となる。

## 【0028】

本発明の請求項10記載のプラズマディスプレイパネルは、ガス放電空間を挟んで背面基板と前面基板とが対向配置され、少なくとも一方の基板には誘電体層に覆われた電極が形成され、誘電体層上には保護層が形成され、前記保護層が請求項9記載の誘電体膜であることを特徴としたものである。

## 【0029】

これによれば、柱状品の誘電体膜に比べ、膜厚方向へのリーク電流が少ない誘電体保護層を形成できるため、保持した壁電荷の消失が少なく、駆動マージンの広いプラズマディスプレイパネルを形成することができる。

## 【0030】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図を参照して説明する。

## 【0031】

図2は本発明を適用したPDPの当該部分の分解斜視図である。図2は、三電極面放電形式のAC型のPDPであり、前面側のガラス基板1、面放電を生じさせるための表示電極2、壁電荷を利用するAC駆動のための誘電体層3、誘電体保護膜4、背面側のガラス基板5、表示ライン内の単位発光領域を選択的に発光させるためのアドレス電極6、放電空間を区画する隔壁7、およびフルカラー表示のための蛍光体8から構成されている。

## 【0032】

## (実施の形態1)

本実施の形態1では、図1に示すように、PDPの表示電極2上に誘電体層3を介して誘電体保護膜4を形成するにあたり、MgOを含む液体原料を調製し、これを用いて誘電体層3上にスピコート法でおよそ700nmの乾燥前予備保護膜を形成する。この時の成膜条件は、300rpmで30secである。次に、この乾燥前予備保護膜に低圧水銀ランプを用いて、10mW/cm<sup>2</sup>で30min紫外線を照射した後、150℃で10min乾燥することにより、予備保護膜を得る。この紫外線照射の際に液体原料に含まれる有機物の分解が進行するため、得られた予備保護膜を400℃という低温で30min焼成することにより誘電体保護膜4を形成することができる。

## 【0033】

以上の方法により作製した誘電体膜は塊状結晶であり、その膜質は、光学バンドギャップ値(E<sub>gopt</sub>)が7.7eVであり良好な特性を示した。

## 【0034】

## (実施の形態2)

本実施の形態2では、PDPの表示電極2上に誘電体層3を介して誘電体保護膜4を形成するにあたり、MgOを含む液体原料を調製し、これを用いて誘電体層3上にスピコート法でおよそ700nmの乾燥前予備保護膜を形成する。その際、低圧水銀ランプを用いてスピコート中に紫外線を10mW/cm<sup>2</sup>で照射し、スピコート終了後続いて10mW/cm<sup>2</sup>で20min紫外線を照射し、その後150℃で10min乾燥することにより、予備保護膜を得る。得られた予備保護膜を450℃で30min焼成することにより、誘電体保護膜4を形成することができる。

## 【0035】

以上と同様の方法により作製した誘電体膜は塊状結晶であり、その膜質は、光学バンドギャップ値(E<sub>gopt</sub>)が7.8eVであり良好な特性を示した。

## 【0036】

また、加速試験によるPDPの放電開始電圧の動作時間に対する依存性を測定した結果、図3に示すように依存性の小さい良好な特性を示した。

【0037】

(比較例1)

実施の形態2と同様の方法で乾燥前予備保護膜を形成し、その後150℃で10min乾燥することにより、予備保護膜を得る。得られた予備保護膜を550℃で30min焼成することにより、誘電体保護膜4を形成する。

【0038】

以上の方法により作製したPDPの加速試験による放電開始電圧の動作時間に対する依存性を測定した結果、図4に示すように動作初期から高い放電開始電圧であった。

【0039】

なお、本実施の形態1および2では、エネルギービームとして紫外線を用いたが、赤外線やX線など他の光エネルギーや、イオンビームなどの粒子ビームを照射することによっても、エネルギーを与えることにより原料中に含まれる有機物の分解を進行させることができるため、同様の効果が期待できる。

【0040】

(実施の形態3)

本実施の形態3では、PDPの表示電極2上に誘電体層3を介して誘電体保護膜4を形成するにあたり、MgOを含む液体原料を調製し、これを用いて誘電体層3上にスピコート法でおよそ700nmの乾燥前予備保護膜を形成する。この時の成膜条件は、300rpmで30secである。次に、この乾燥前予備保護膜に大気圧プラズマ装置を用いて、250Wで3minアルゴンプラズマ処理を行った後、150℃で10min乾燥することにより、予備保護膜を得る。このプラズマ処理の際に液体原料に含まれる有機物の分解が進行し、得られた予備保護膜を450℃で30min焼成することにより誘電体保護膜4を形成することができる。

【0041】

以上の方法により作製した誘電体膜は塊状結晶であり、その膜質は、光学バンドギャップ値(E<sub>g opt</sub>)が7.8eVであり良好な特性を示した。

【0042】

(実施の形態4)

本実施の形態4では、PDPの表示電極2上に誘電体層3を介して誘電体保護膜4を形成するにあたり、MgOを含む液体原料を調製し、これを用いて誘電体層3上にスピコート法でおよそ700nmの乾燥前予備保護膜を形成する。その際、大気圧プラズマ装置を用いてスピコート中に250Wでアルゴンプラズマ処理を行い、その後さらに250Wで2minの酸素プラズマ処理を行った後、150℃で10min乾燥することにより、予備保護膜を得る。得られた予備保護膜を460℃で30min焼成することにより、誘電体保護膜4を形成することができる。

【0043】

以上の方法により作製した誘電体膜は塊状結晶であり、その膜質は、光学バンドギャップ値(E<sub>g opt</sub>)が7.7eVであり良好な特性を示した。

【0044】

また、加速試験によるPDPの放電開始電圧の動作時間に対する依存性を測定した結果、図5に示すように依存性の小さい良好な特性を示した。

【0045】

(実施の形態5)

本実施の形態5では、PDPの表示電極2上に誘電体層3を介して誘電体保護膜4を形成するにあたり、MgOを含む液体原料を調製し、これを用いて誘電体層3上にスピコート法でおよそ700nmの乾燥前予備保護膜を形成する。この時の成膜条件は、300rpmで30secである。次に、この乾燥前予備保護膜に大気圧プラズマ装置を用いて、250Wで3minフッ素プラズマ処理を行った後、150℃で10min乾燥すること

により、予備保護膜を得る。このプラズマ処理の際に液体原料に含まれる有機物の分解が進行し、得られた予備保護膜を450℃で30min焼成することにより誘電体保護膜4を形成することができる。

#### 【0046】

以上の方法により作成した誘電体膜は塊状結晶であり、この誘電体膜を保護膜として作成した三電極面放電方式によるプラズマディスプレイパネルでの放電特性は、放電開始電圧が160～180Vであり良好な特性を示した。

#### 【0047】

また、フッ化物層が表面に形成されるため、フッ素プラズマ処理なしの場合と比べ吸着する水分量が減少するため、セル内での水分量が減少し蛍光体の劣化を防ぐことができる。

#### 【0048】

##### (実施の形態6)

本実施の形態6では、PDPの表示電極2上に誘電体層3を介して誘電体保護膜4を形成するにあたり、MgOを含む液体原料を調製し、これを用いて誘電体層3上にスピコート法でおおよそ700nmの乾燥前予備保護膜を形成する。この時の成膜条件は、300rpmで30secである。次に、この乾燥前予備保護膜に大気圧プラズマ装置を用いて、250Wで3min酸素プラズマ処理を行った後、150℃で10min乾燥することにより、予備保護膜を得る。このプラズマ処理の際に液体原料に含まれる有機物の分解が進行し、得られた予備保護膜を450℃で30min焼成することにより誘電体保護膜4を形成することができる。

#### 【0049】

以上の方法により作製した誘電体膜は塊状結晶であり、その膜質は、光学バンドギャップ値(E<sub>gopt</sub>)が7.7eVであり良好な特性を示した。

#### 【0050】

また、カソードルミネッセンスによる酸素欠損量の評価を行ったところ、酸素欠損由来の不純物準位による、波長おおよそ400nmのピークがほぼ完全に無いMgOが得られた。

#### 【0051】

なお、本実施の形態では、誘電体保護膜としてMgOを用い、プラズマ処理には酸素プラズマを用いたが、誘電体保護膜としてAlNを用い、プラズマ処理に窒素プラズマを用いるなど、誘電体保護膜中に含まれる元素を含むプラズマ処理であれば同様の効果を得ることができる。

#### 【0052】

また、以上の1から6の実施の形態では、乾燥前予備保護膜の形成方法はスピコート法を例として示したが、塗工、MODなど液体原料を用いる他の成膜方法でも本発明のエネルギービーム照射もしくはプラズマ照射は可能であるため、同様の効果を得ることができる。

#### 【0053】

また、誘電体保護膜としてMgOを用いたが、その他の材料、例えばMgF、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>などの誘電材料、他にもベリリウムまたはバリウムといったアルカリ土類金属の酸化物やアルカリ土類金属のフッ化物あるいはこれらの混合物でも同様の効果を得ることができる。

#### 【0054】

また、プラズマディスプレイパネルの構造は、三電極面放電方式に限らず、対向放電方式でもよい。

#### 【0055】

##### 【発明の効果】

本発明の誘電体膜の形成方法によれば、プラズマディスプレイパネルにおける誘電体保護膜の形成において、以上の説明から明らかなように、液体原料によって予備保護膜を形成した後もしくは形成しながら、エネルギービーム照射もしくはプラズマ照射を行うことにより、液体原料中に含まれる有機物の分解を促進することができる。このため、焼成温度

を下げることができ、ペースト中に含まれる有機物を完全に分解除去し誘電体保護膜を形成できる。これによってプラズマディスプレイパネルの低コスト化を達成できる。

【0056】

また、誘電体膜が塊状の結晶からなるためリーク電流の少ない、高品質のプラズマディスプレイパネルを作成することができる。

【0057】

さらに、液体材料によって誘電体保護膜を形成するため、その処理を常圧の反応装置内で行うことができ、したがって基板が大型になってもそれに合わせて常圧の反応装置を大きくするだけで足り、大型の真空チャンバーを用いる必要がないため、保護膜形成の際の簡便性、高生産性化、低コスト化を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるプラズマディスプレイパネル上の誘電体保護膜を形成するのに好ましいプロセスのブロック図の一例を示す図

【図2】本発明を適用したプラズマディスプレイパネルの主要部の分解斜視図

【図3】本発明の、紫外線を照射しながらスピコートで成膜する工程を含む誘電体保護膜を用いたプラズマディスプレイパネルにおいて、動作時間と放電開始電圧の関係を示すグラフ

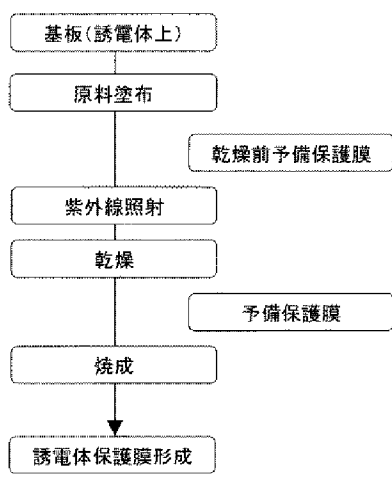
【図4】紫外線を照射せずに成膜した誘電体保護膜を用いたプラズマディスプレイパネルにおいて、動作時間と放電開始電圧の関係を示すグラフ

【図5】本発明の、プラズマを照射しながらスピコートで成膜する工程を含む誘電体保護膜を用いたプラズマディスプレイパネルにおいて、動作時間と放電開始電圧の関係を示すグラフ

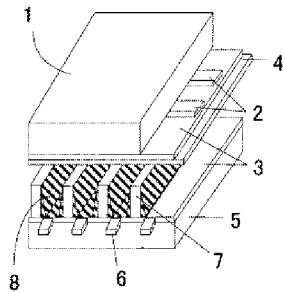
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 表示電極
- 3 誘電体層
- 4 誘電体保護膜
- 5 ガラス基板
- 6 アドレス電極
- 7 隔壁
- 8 蛍光体

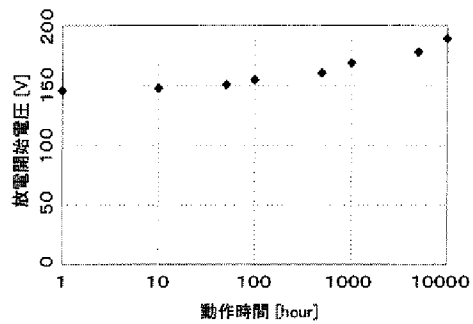
【図1】



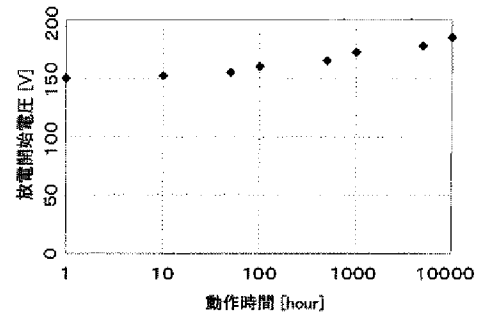
【図2】



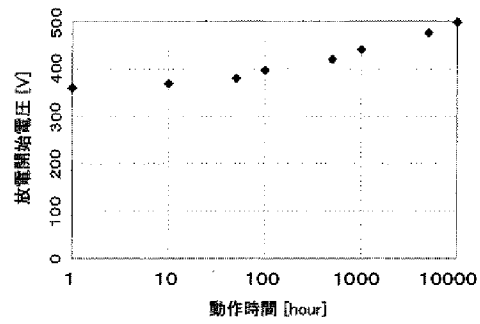
【図5】



【図3】



【図4】



(72)発明者 北川 雅俊

大阪府門真市大字門真1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

Fターム(参考) 5C027 AA06

5C040 GD09 JA02 JA22 JA23 LA17 MA23 MA26